

04 Mar 05

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年10月23日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/088382 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 4/02, 10/40 (72) 発明者; および  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04857 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長嶋聰 (NAGASHIMA,Satoshi) [JP/JP]; 〒601-8520 京都府 京都市南区 吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電池株式会社内 Kyoto (JP).

(22) 国際出願日: 2003年4月17日 (17.04.2003) (74) 代理人: 後呂和男, 外 (GORO,Kazuo et al.); 〒450-0002 愛知県 名古屋市中村区 名駅3丁目22-4 みどり名古屋ビル8階 晓合同特許事務所 Aichi (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-116555 2002年4月18日 (18.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電池株式会社 (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒601-8520 京都府 京都市南区 吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

(54) Title: NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: A non-aqueous secondary cell having a positive electrode which comprises a current collector and, applied thereon, an mixed material comprising a binder, an electroconducting aid, and a lithium-containing composite oxide having a rhombohedral structure obtained by substituting a part of nickel in a lithium-nickel composite oxide with Co (with a substitution percentage of 5 to 30 %) and further with at least one element of Al, Mn, Ti and Mg (with a substitution percentage of 20 % or less), characterized in that the lithium-containing composite oxide exhibits, in the powder X-ray diffractometry using CuK $\alpha$  ray as a characteristic X-ray, a half width of a diffraction peak ascribed to (110) plane of 0.13° to 0.20° and the ratio of the intensity of a diffraction peak ascribed to (003) plane to the intensity of a diffraction peak ascribed to (104) plane of 1.2 to 1.8. The secondary cell exhibits improved cycle characteristics, while retaining a high capacity being characteristic of a lithium-nickel composite oxide.

WO 03/088382 A1

(57) 要約: 本発明は、リチウムニッケル複合酸化物の特徴である高容量を維持しながらサイクル性能を向上させることを目的とするものであって、リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケルの一部がCoで置換（置換量は5から30%）され、さらにAl、Mn、TiまたはMgのうちの少なくとも1種の元素で置換（置換量は20%以下）された菱面体晶構造を有するリチウム含有複合酸化物とバインダーと導電助剤とを含んだ合剤が集電体上に塗布されて構成される正極を備えた非水電解質二次電池であって、上記リチウム含有複合酸化物が、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による(110)面に基づく回折ピークの半値幅が0.13°以上0.20°以下であり、かつ、(003)面に基づく回折ピークの強度の(104)面に基づく回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であることを特徴とするものである。

## 明細書

### 非水電解質二次電池

#### 5 技術分野

本発明は、菱面体晶構造を有するリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関する。

#### 背景技術

10 菱面体晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池は、深い充電が可能で高容量を実現できるという可能性を有しているが、現在のところ正極活物質が安定性に欠けるという問題を有しており、期待通りの性能を有する電池を作製することが出来ない。

このため、リチウムコバルト複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物との固溶体を形成して安定性の改良を行うという試みがなされている。このような技術としては、例えば特開2001-35492公報に開示されたものがある。

しかしながら、上記公報に記載されたような活物質を用いても、電池の容量特性、サイクル特性はいまだ不充分であった。

本発明は、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供すること20 を目的とする。

#### 発明の開示

一般に、コバルト酸リチウムは、結晶性が高いものほど容量が大きいと考えられている。しかし、結晶性が極度に高くなると、相転移を起こしやすくなる場合25 がある。この原因は、充電時にリチウムが脱ドープすることによる層構造の歪みが起こりやすくなることにあると考えられている。

一方、コバルトとニッケルとを固溶させた複合酸化物では、充電時にリチウムが脱ドープすることによる層構造の歪みは起こり難い。この現象は、この物質では結晶構造に崩れが生じてニッケル原子がリチウム面に配列し、リチウムが脱ドープした際にこのニッケル原子が柱の役割を果たしていることに起因すると考え  
5 られている。

これらのことを考え合わせ、高容量でサイクル特性に優れたリチウム含有複合酸化物を作製するためには、結晶性の高さと、ニッケル原子が置換されることによる層構造の崩れとのバランスを調整することが重要であると考えた。そして、このバランスを表す指標として、X線回折により得られる(003)面に基づく回折ピークと(104)面に基づく回折ピークとの比率を用いることが可能であるを見出した。(003)面に基づく回折ピークは結晶性が高い場合に強く現れ、(104)面に基づく回折ピークは結晶構造の崩れを反映する。

本発明者は、銳意研究の結果、(003)面に基づく回折ピークの強度の(104)面に基づく回折ピークの強度に対する比率が所定の範囲にある複合酸化物を用いることにより、優れた容量特性およびサイクル特性を実現できる電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケルの一部がCoで置換(置換量は5から30%)され、さらにAl、Mn、TiまたはMgのうちの少なくとも1種の元素で置換(置換量は20%以下)された菱面体晶構造を有するリチウム含有複合酸化物とバインダーと導電助剤とを含んだ合剤が集電体上に塗布されて構成される正極を備えた非水電解質二次電池であって、上記リチウム含有複合酸化物が、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による(110)面に基づく回折ピークの半値幅が0.13°以上0.20°以下であり、かつ、(003)面に基づく回折ピークの強度の(104)面に基づく回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であることを特徴とするものである。

なお、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折による(110)面に基づく回折ピー

クは、通常  $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  に現れる。また、(003)面に基づく回折ピークは、通常  $2\theta = 19 \pm 1^\circ$  に現れ、(104)面に基づく回折ピークは、通常  $2\theta = 45 \pm 1^\circ$  に現れる。また、上記回折ピークの特徴は、電池製造前の原料状態で満たしても、電池を作製して充放電した後に満たしてもいずれでも

5 良い。

上記Niの一部を置換する元素として、Alを用いた場合には、耐熱性に優れるため電池の安全性が向上する、電池の充放電サイクル安定性が向上する、急速充放電における容量低下が抑制される、という効果が得られる。Ti、Mnを用いた場合には、耐熱性に優れるため電池の安全性が向上するという効果が得られる。10 Mgを用いた場合には、電池の充放電サイクル安定性が向上する、放電電圧を高くできる、という効果が得られる。特に、Al及びMnの内の少なくとも一種を用いるのが好ましく、Alを用いるのが最も好ましい。

## 図面の簡単な説明

15 第1図は、本発明の一実施例の非水電解質二次電池の断面図である。

第2図は、実施例1で合成されたリチウム含有複合酸化物のX線回折図である。

第3図は、比較例1で合成されたリチウム含有複合酸化物のX線回折図である。

第4図は、比較例2で合成されたリチウム含有複合酸化物のX線回折図である。

20 第5図は、実施例1、比較例1および比較例2における、1サイクル目の放電曲線を示すグラフである。

第6図は、サイクル試験における充放電サイクル数と放電容量の関係を示すグラフである。

第7図は、サイクル試験における充放電サイクル数と放電容量維持率の関係を示すグラフである。

本発明で用いる好ましいリチウム含有複合酸化物は、一般式  $Li_wNi_xCo_yM_zO_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < w \leq 1.2$ 、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.2$ ) で表されるものである。

5 上記一般式において、 $0.5 \leq x \leq 0.9$  としているのは、 $x < 0.5$  の場合、電池の初期容量が小さくなり好ましくないこと、 $0.9 < x$  の場合、電池の熱安定性が低下し、充放電サイクル耐久性も低下するため好ましくないことによる。容量をできるだけ大きくし、かつ、寿命および安全性を兼ね備えるようにするには、 $0.70 \leq x \leq 0.85$  とするのがより好ましい。

10 上記一般式において、 $0.05 \leq y \leq 0.3$  としているのは、 $y < 0.05$  の場合、電池の熱安定性が低下し、充放電サイクル耐久性が低下するため好ましくないこと、 $0.3 < y$  の場合、電池の初期容量が低下するため好ましくないことによる。より好ましくは、 $0.10 \leq y \leq 0.20$  とするのが良い。本領域では、  
15 Coによる構造安定化によって、高容量を維持した状態でより良い安全性と優れた寿命特性を実現できる。

上記一般式において、 $0 < z \leq 0.2$  としているのは、添加元素による効果を発現するが、元素添加による容量低下を出来るだけ小さくするためであり、添加元素の効果をより良く発現させるためには、 $0.005 \leq z$  とするのが良い。特に、Al単独で用いる場合には、 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 、より好ましくは、 $0.02 \leq z \leq 0.07$  とするのが良い。これは、容量低下を極力抑えた上で、安全性向上と寿命性能向上を達成できるからである。

尚、上記一般式において、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$  としているのは、菱面体晶構造を維持しやすくするためである。

本発明では、上記一般式で表されるリチウム含有複合酸化物の中で、(110)面に基づく回折ピークの半値幅が $0.13^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であり、かつ、(003)面に基づく回折ピークの強度の(104)面に基づく回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下となっているものを用いて電池を作製す

る。

このような特性を持つリチウム含有複合酸化物は、例えば以下のようにして合成することができる。

まず、ニッケルとコバルトの共沈水酸化物を合成する。この共沈水酸化物は、

5 例え硫酸ニッケルおよび硫酸コバルトを所定の配合にて混合し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えることによって得られる。この共沈水酸化物にニッケル、コバルト以外の金属化合物を添加、混合する。アルミニウムを添加する場合、用いるアルミニウム化合物としては主に水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムであり、他にも塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムなどを10 用いることができる。マグネシウムを添加する場合は、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いる。マンガンを添加する場合は、二酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン等を用いる。チタンを添加する場合は、酸化チタン、塩化チタンなどを用いる。

次いで、水酸化リチウムを添加、混合することにより、前駆体とする。この前

15 駆体を、酸素存在雰囲気下において、650～850℃の温度範囲で、3～20 時間焼成することにより、希望のリチウムニッケルコバルト複合酸化物が得られる。焼成温度、時間は得られた複合酸化物の結晶性を測定しながら調整すればよいが、上記焼成工程の前に仮焼成工程を加えることが好ましく、この場合には、本焼成の時間を上記より短くする。例えば、前駆体を600℃で5時間仮焼成する場合、本焼成温度が700～750℃の場合には焼成時間は5～10時間がよく、本焼成温度が800～850℃の場合には焼成時間は5時間以下とするのがよい。なお、仮焼成後には、この焼成した前駆体を粉碎する工程を上記本焼成工程の前に加えるのが好ましい。こうして得られた複合酸化物は、電極の密着性を良好にするために、粉碎分級して5～20μmとするのがよい。また、寿命を良くするために、BET比表面積は0.2～2.0cm<sup>2</sup>/gとするのが良い。

25 このようにして合成されたリチウム含有複合酸化物を正極活性物質として使用して製造した非水電解質二次電池の一例を図1に示す。この非水電解質二次電池1

は、正極 3 と負極 4 とがセパレータ 5 を介して巻回された発電要素 2 を、非水電解液とともに電池ケース 6 に収納してなる。正極 3 は、例えばバインダーであるポリフッ化ビニリデンと、導電助剤であるアセチレンブラックと、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物とを混合してなる正極合剤に、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを帯状のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布、乾燥することによって作成され、その一端部には正極リード 10 が接続されている。また、負極 4 は、例えば負極活物質としてのグラファイトと、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを混合してなる負極合剤に、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを帯状の銅箔集電体の両面に塗布、乾燥することによって作製され、その一端部には負極リード 11 が接続されている。

電池ケース 6 には、安全弁 8 を設けた電池蓋 7 がレーザー溶接によって取り付けられている。そして、負極端子 9 は負極リード 11 を介して負極 4 と接続され、正極 3 は正極リード 10 を介して電池蓋 7 と接続されている。

なお、電池の構成や製造方法についてはここに記載した限りではなく、非水電解質二次電池に通常使用されている負極活物質、電解質、その他のものを使用して、通常の製造方法により製造を行うことができる。

#### ＜実施例 1＞

##### 1. リチウム含有複合酸化物の合成

###### 1) $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の合成

硫酸ニッケルと硫酸コバルトを所定の配合にて溶解し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、ニッケルコバルト共沈水酸化物を得た。次に、この共沈水酸化物に水酸化アルミニウムを添加し、ニッケル、コバルト、アルミニウムの原子数比率が、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 82 : 15 : 3$  となるよう調製した。次いで、リチウム原子数 ( $\text{Li t}$ ) とリチウム以外の金属原子の総数 ( $\text{M t}$ ) の比率 ( $\text{Li t} / \text{M t}$ ) が 1.01 となるように水酸化リチウムを添加、調整した。（なお、 $\text{Li t}$  を多めに入れるのは、焼成時において僅かに  $\text{Li t}$  の減失が生じてしまうため

である。)

この前駆体を、600°Cで5時間焼成した後に粉碎し、ついで酸素雰囲気中にて750°Cで10時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ により示される、リチウム含有複合酸化物を得た。

5 2) X線回折分析

合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ について、株式会社リガク製 RINT 2400を用いてX線回折測定をおこなった。X線源はCuK $\alpha$ （波長 $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ ）を用いて、管電圧、電流はそれぞれ50kV、200mAとし、発散スリット1.0°、散乱スリット1.0°、受光スリット0.15m 10 mとした。測定した反射角度は $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 、走査角度は0.04°で測定した。得られたX線回折の反射ピークに対してバックグラウンド除去、K $\alpha 2$ 除去の処理をおこなった。K $\alpha 2$ ピークの除去は $K\alpha 2 / K\alpha 1 = 0.49$  15 8の割合でおこなった。

2. 非水電解質二次電池の作製

15 1) 正極の作製

上記1. で得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を正極活物質とし、この正極活物質に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、導電剤としてアセチレンブラックを重量比で、正極活物質：ポリフッ化ビニリデン：アセチレンブラック=88:8:4の割合で混合し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥、プレスした後に裁断して、帯状の正極シートを作製した。

2) 負極の作製

負極活物質としてグラファイト粉末を、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で、グラファイト粉末：ポリフッ化ビニリデン=92:8の割合で混合し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚さ10 $\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、上記正極シートと同様の方法により、帯状の負極シートを作製した。

## 3) 電解液の調製

エチレンカーボネート、およびジエチルカーボネートを、体積比3:7の割合で混合して、非水溶媒を調製した。この非水溶媒に、電解質としてリチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.2mol/lの濃度で加え、非水電解液を調製した。

## 5 4) 電池の作製

正極シート、ポリエチレン製のセパレータ、負極シート、ポリエチレン製セパレータの順に積層したものを巻回して発電素子を作製し、角型の電池缶に収納した。この電池缶内に上記3)で調製した電解液を充填し、絶縁体を介した電池蓋により密閉して、角型電池を組み立てた。

## 10 3. 正極単極の充放電サイクル試験

上記1.で得られたLiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>とアセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを重量比で、正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=88:8:4の割合で乳鉢を用い混合したのち、15mm×15mmのアルミメッシュ集電体に塗布、加圧し評価用の電極とした。評価は対極および参照極に金属リチウムを用いる3極式でおこなった。電解液にはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1混合物にLiClO<sub>4</sub>を1mol/l溶解したものを用いた。

この正極単極を用いて、充放電試験をおこなった。充放電の条件は、充電は1.0mA/cm<sup>2</sup>定電流で4.3Vまでとし、放電は2.5mA/cm<sup>2</sup>定電流で3.0Vまでとし、これを1サイクルとして50サイクル行った。そして、1サイクル目と50サイクル目の放電容量を求め、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比を求め、これを放電容量保持率(%)とした。

## 4. 電池の充放電サイクル試験

上記2.で作成した電池について、20℃の雰囲気下、400mAの定電流で4.1Vまで充電後、4.1Vの定電圧で充電開始から3時間となるまで充電を行った。その後、この電池を400mAの定電流で2.75Vまで放電し、放電容量を測定した。これを1サイクルとして300サイクル繰り返し充放電を行い、

300サイクル目の放電容量と1サイクル目の放電容量（初期放電容量）との比（放電容量保持率）で評価した。

＜実施例2＞

二段目の焼成温度が700℃であること以外は実施例1と等しい工程により、

5 LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を得た。

このLiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜実施例3＞

ニッケルコバルト共沈酸化物に水酸化アルミニウムに代えて、二酸化マンガン

10 を添加した以外は実施例1と等しい工程により、LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を得た。

このLiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜実施例4＞

15 ニッケルコバルト共沈酸化物に水酸化アルミニウムに代えて、水酸化マグネシウムを添加した以外は実施例1と等しい工程により、LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を得た。

このLiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

20 ＜比較例1＞

二段目の焼成温度を600℃としたこと以外は実施例1と等しい工程により、

LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を得た。

このLiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

25 ＜比較例2＞

二段目の焼成温度を800℃、焼成時間を20時間としたこと以外は実施例1

と等しい工程により、LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜比較例3＞

二段目の焼成温度を750℃、焼成時間を30時間としたこと以外は実施例1  
5 と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜比較例4＞

二段目の焼成温度を850℃、焼成時間を10時間としたこと以外は実施例1  
10 と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜比較例5＞

二段目の焼成温度を850℃、焼成時間を30時間としたこと以外は実施例1  
15 と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜比較例6＞

二段目の焼成温度を750℃、焼成時間を25時間としたこと以外は実施例1  
20 と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

＜比較例7＞

二段目の焼成温度を600℃、焼成時間を20時間としたこと以外は実施例1  
25 と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

## &lt;比較例8&gt;

二段目の焼成温度を800℃、焼成時間を20時間、Ni:Co:Al=68:10:22としたこと以外は実施例1と等しい工程により、 $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.22}\text{O}_2$ を得た。

5 この $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.22}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

## &lt;比較例9&gt;

実施例3の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ の合成において、二段目の焼成温度を800℃、焼成時間を20時間としたこと以外は実施例3と等しい工程10により、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、同様の試験を行った。

## &lt;試験結果&gt;

## 1. X線回折分析

15 実施例1で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図2に示す。また、比較例1で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図3に、比較例2で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図4に示す。

20 表1にX線回折分析の結果をまとめた。なお、表1において、I(003)/I(104)は、 $2\theta=19\pm1^\circ$ の範囲に現れる(003)面に基づくX線回折ピークの強度の $2\theta=45\pm1^\circ$ の範囲に現れる(104)面に基づくX線回折ピークの強度に対する比率を示し、「半値幅」は $2\theta=65\pm1^\circ$ の範囲に現れる(110)面に基づくX線回折ピークの半値幅(単位:°)を示す。

## 2. 正極単極のサイクル寿命試験

25 正極単極試験の結果を表2に示し、実施例1、比較例1および比較例2の、1サイクル目の放電曲線を図5に示した。図5において、記号Aは実施例1の、記号Bは比較例1の、記号Cは比較例2の放電曲線を示す。また、実施例2～4の

放電曲線は、実施例1の放電曲線とほぼ同様であった。

(表1)

	正極活物質	I (003) / I (104)	半値幅
実施例1	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.41	0.14
実施例2	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.75	0.19
実施例3	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	1.36	0.19
実施例4	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	1.51	0.14
比較例1	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.09	0.23
比較例2	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	2.02	0.19
比較例3	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.93	0.12
比較例4	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.10	0.19
比較例5	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.02	0.14
比較例6	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.34	0.12
比較例7	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.55	0.24
比較例8	$\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.22}\text{O}_2$	1.31	0.19
比較例9	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	1.52	0.21

(表2)

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	放電容量 (mAh/g)		
		初期	50サイクル目	保持率 (%)
実施例1	0.47	172	166	96.5
実施例2	0.39	179	172	96.1
実施例3	0.40	171	161	94.2
実施例4	0.47	174	165	94.8
比較例1	0.34	156	114	73.1
比較例2	0.71	185	154	83.3
比較例3	0.68	182	159	87.4
比較例4	0.45	177	152	85.9
比較例5	0.52	171	145	84.7
比較例6	0.46	185	126	68.0
比較例7	0.49	166	152	91.8
比較例8	0.82	135	113	83.7
比較例9	0.60	163	140	86.1

### 5 3. 電池のサイクル寿命試験

実施例1～4、比較例1および2の非水電解質二次電池のサイクル試験結果を図6および図7に示した。図6は充放電サイクル数と放電容量の関係を、また、図7は充放電サイクル数と放電容量維持率の関係を示す。なお、図6および図7において、記号○は実施例1を、記号□は実施例2を、記号△は実施例3を、記号▽は実施例4を、記号●は比較例1を、記号■は比較例2を示す。

実施例 1, 2 は、(110) 面に基づく回折ピークの半値幅が 0.13° 以上 0.20° 以下の範囲にあり、かつ、 $I(003)/I(104)$  が 1.2 以上 1.8 以下の範囲にある。これに対し、比較例 1 から 7 は、上記二つの条件のいずれか一方しか満たしていないか、いずれの条件も満たしていない。そして、実 5 施例の電池は、いずれも 94% 以上の高い保持率を有しており、これに対し、比較例はいずれも実施例の電池に比べて保持率が低い。

上記例は一例であるが、(110) 面に基づく回折ピークの半値幅が 0.13° 以上 0.20° 以下の範囲、好ましくは、0.14° から 0.19° にあり、かつ、 $I(003)/I(104)$  が 1.2 以上 1.8 以下の範囲にある場合に、 10 高い容量保持率が達成される。

また、実施例 3, 4 からも分かるように、置換元素が変わっても上記条件を満たしておれば、高い容量維持率が達成される。

さらに、比較例 8 は、上記二つの条件を満たしているが、容量が小さく、保持率も低い。これは Al の置換量が 20% を越えているためである。これは一例であるが、Co の置換量が 5 から 30% を満たし、さらに Al 等の元素による置換量が 20% 以下であることを満たしている場合に、上記二つの条件を満たすことで高い容量維持率が達成される。 15

## 産業上の利用可能性

20 本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池の作製が可能となる。

## 請求の範囲

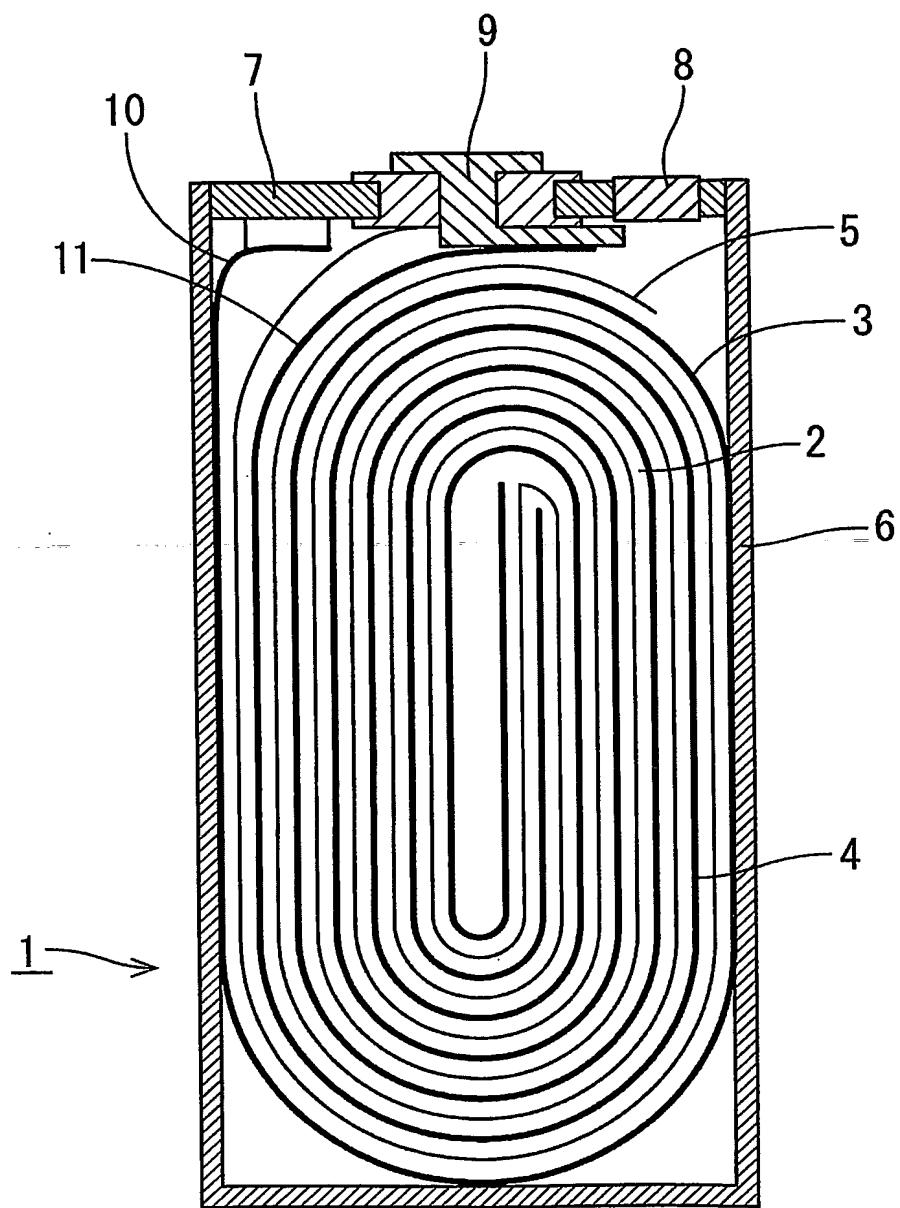
1. 一般式  $LiNiO_2$  で表されるリチウムニッケル複合酸化物における結晶格子中のニッケル原子の一部が  $Co$  で置換（但し、置換量は前記リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケル原子数の 5 % 以上 30 % 以下）され、さらに  $Al$ 、 $Mn$ 、 $Ti$  または  $Mg$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素で置換（但し、置換量は前記リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケル原子数の 20 % 以下）された菱面体晶構造を有するリチウム含有複合酸化物と、バインダーと、導電助剤とを含んだ合剤が集電体上に塗布されて構成される正極を備えた非水電解質二次電池であって、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、特性 X 線として  $CuK\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折法による (110) 面に基づく回折ピークの半値幅が 0.13° 以上 0.20° 以下であり、かつ、(003) 面に基づく回折ピークの強度の (104) 面に基づく回折ピークの強度に対する比率が 1.2 以上 1.8 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

2. 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式  $Li_wNi_xCo_yM_zO_2$  (但し、 $M$  は  $Al$ 、 $Mn$ 、 $Ti$ 、 $Mg$  から選ばれる少なくとも 1 種の元素、 $0 < w \leq 1.2$ 、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.2$ ) で表される複合酸化物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の非水電解質二次電池。

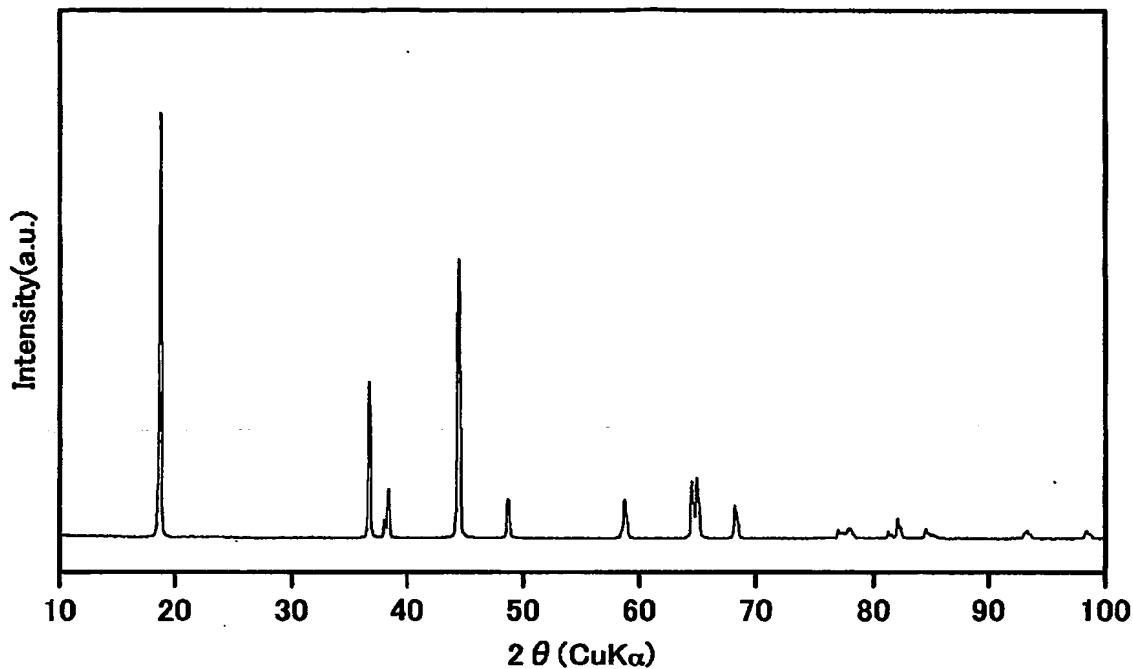
3. 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式  $Li_wNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $0 < w \leq 1.2$ 、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.01 < z \leq 0.1$ ) で表される複合酸化物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の非水電解質二次電池。

## 第1図



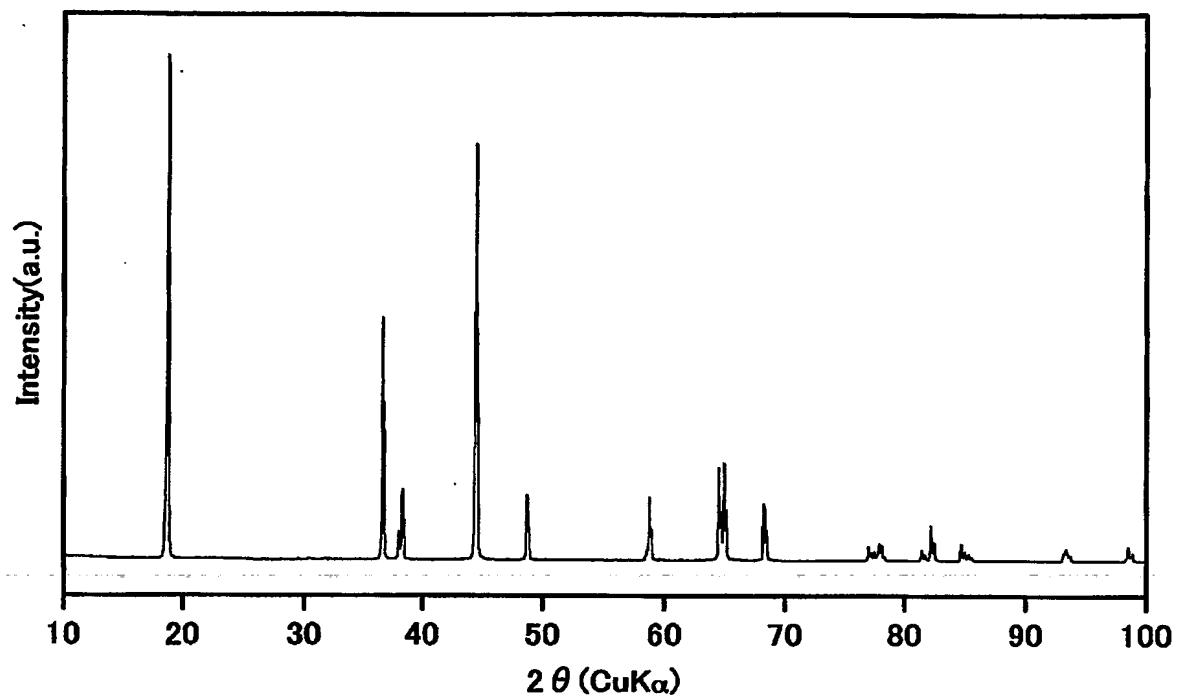
2/7

## 第2図



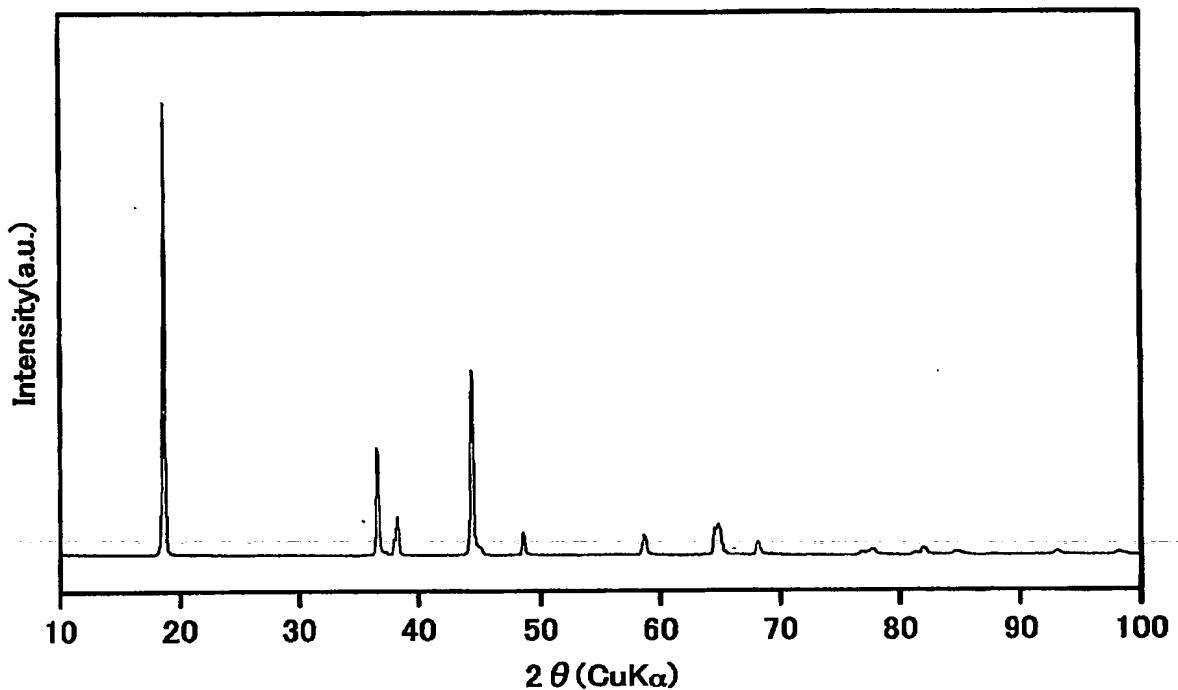
3/7

## 第3図

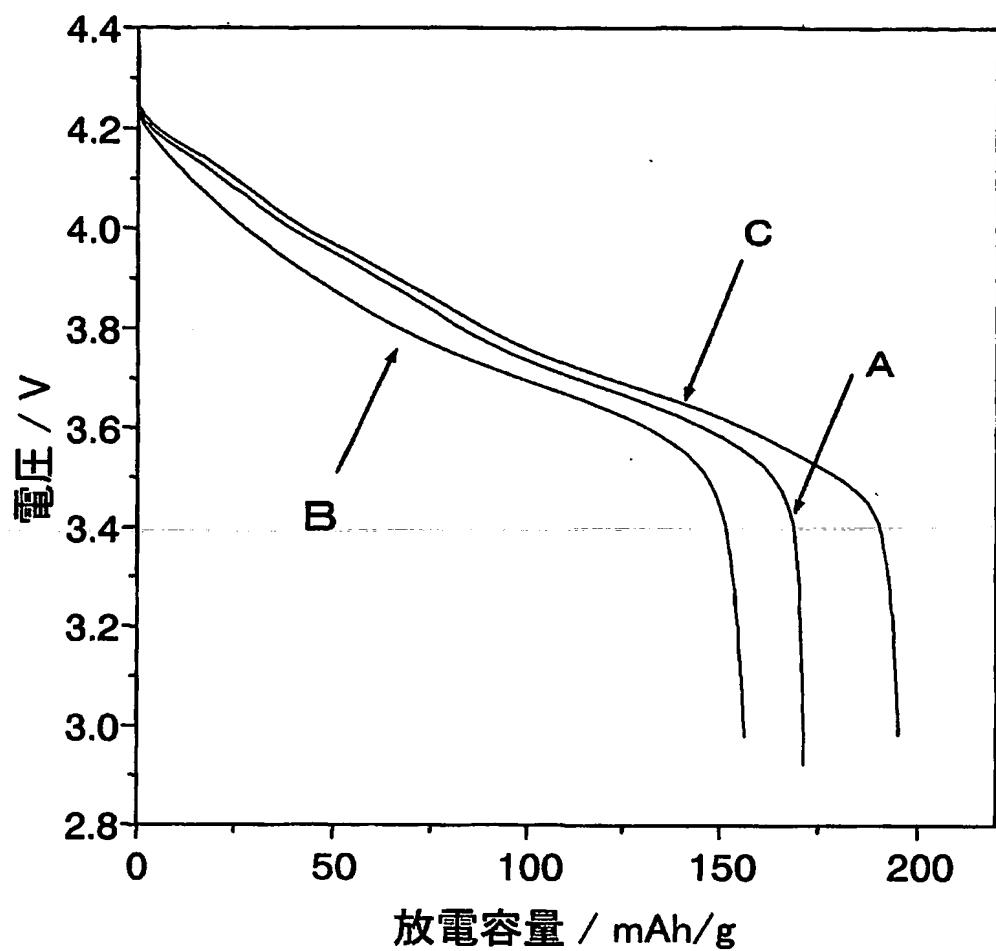


4/7

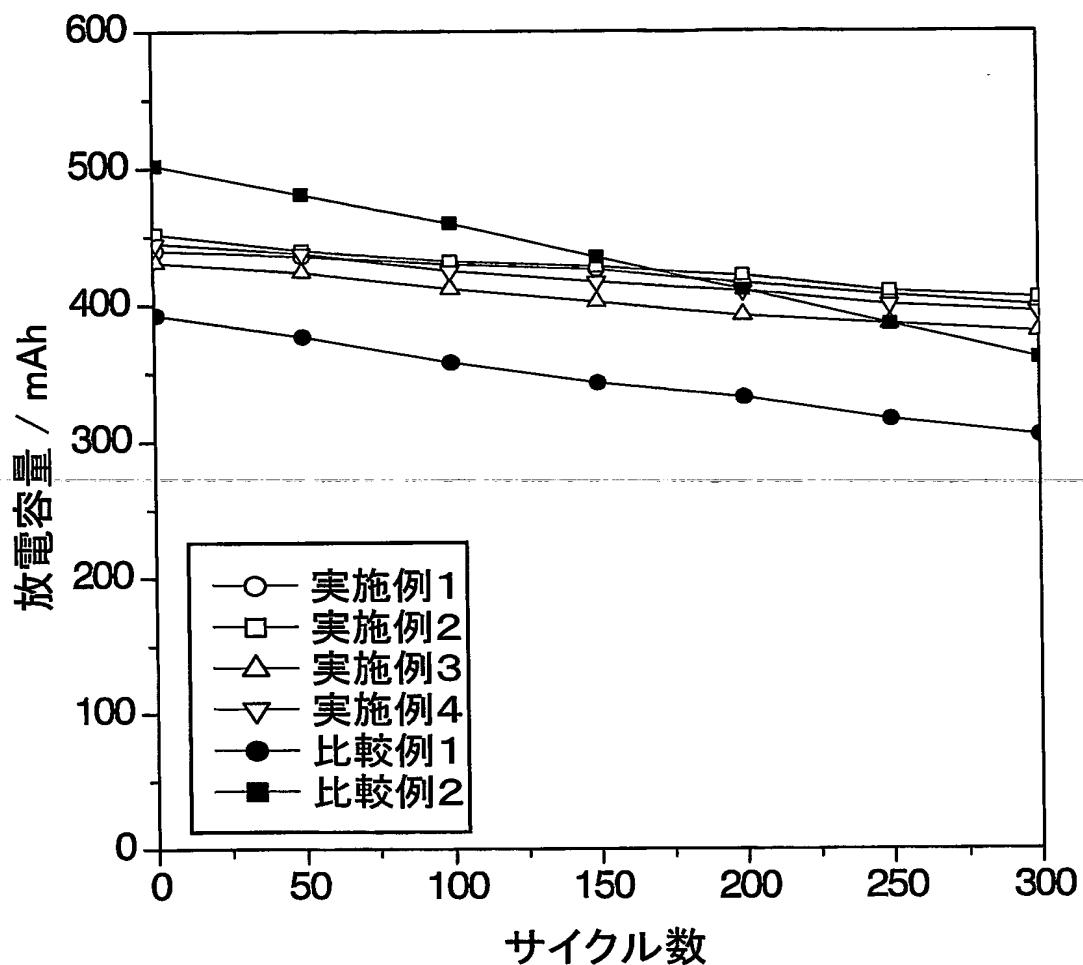
## 第4図



## 第5図

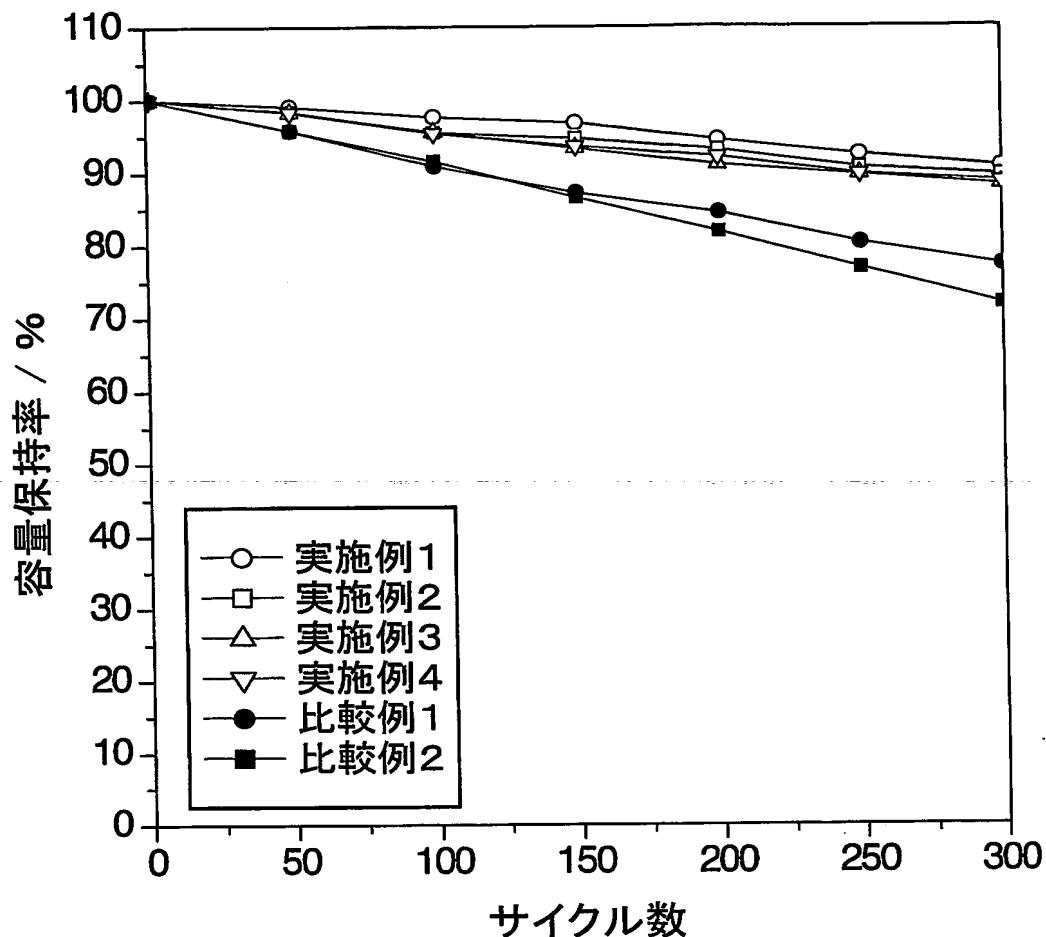


## 第6図



7/7

## 第7図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04857

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C01G53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-35492 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016], [0038] to [0043] (Family: none)	1-3
Y	JP 6-96769 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-3
Y	JP 2000-200624 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. Nos. [0021] to [0024] (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "B" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58 H01M4/02 H01M10/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58 H01M4/02 H01M10/40 C01G53/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-35492 A (セイミケミカル株式会社) 2001. 02. 09, 【特許請求の範囲】、段落番号【0013】～【0016】及び 【0038】～【0043】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 6-96769 A (松下電器産業株式会社) 1994. 04. 08, 【特許請求の範囲】及び段落番号【0010】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2000-200624 A (株式会社豊田中央研究所) 2	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

15. 07. 03

## 国際調査報告の発送日

29.07.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	000.07.18, 【特許請求の範囲】，及び，段落番号【0021】～【0024】 (ファミリーなし)	